Neue Derivate vom Sulfamid

von
Georg Plott
aus
Kesmark/Slowakei

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0134

- 1962 -

W. STAUDACHER
kleinoffsetdruck
NÜRNBERG

Neue Derivate vom Sulfamid

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
Georg P l o t t
aus Kesmark / Slowakei

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1962
Dekan: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. phil. A. Meuwsen
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. phil. G. Hesse

Meiner Frau

Vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1960 bis März 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Universitätsprofessor Dr. A. Meuwsen, danke ich für seinen wertvollen Rat sowie das meiner Arbeit entgegengebrachte, stete Interesse.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung 1

Allgemeiner Teil

Silber-Derivate vom Sulfamid 2
Silber-Derivate vom Methyl- und Phenyl-sulfamid 5
Silber-Derivate vom unsym.-Dimethylsulfamid 6
Dichlorharnstoff und Dichlorsulfamid 7
unsym.- und sym.-Dichlor-dimethylsulfamid 10

Ausführung der Versuche

Sulfamid 12
$(H_3C)_4N.OH$ 12
Methylsulfamid 12
Phenylsulfamid 13
unsym.-Dimethylsulfamid 14
sym.-Dimethylsulfamid 16
$K.N(SO_3K)_2,H_2O$ 16
$Ag.N(SO_3K)_2$ 17
$Hg[N(SO_3K)_2]_2$ 17
Dichlormonoxid und unterchlorige Säure 18
Analysenmethoden 19

Disilber-sulfamid 21
Reaktion von Disilber-sulfamid mit Alkalilauge 21
Tetrasilber-sulfamid 23
Disilber-sulfamid und Sulfamid in Wasser/Pyridin 25
Silberoxid und Sulfamid in absol. Pyridin 26
$O_2SN_2(CH_3)HAg_2$ 27
Eine unreine Trisilber-Verbdg. vom Methylsulfamid 28
$O_2SN_2(C_6H_5)H_2Ag$ 29
$O_2SN_2(C_6H_5)HAg_2$ 30
$(H_3C)_2N-SO_2-NHAg$ 31
$(H_3C)_2N-SO_2-NAg_2$ 31

Dichlorharnstoff 33
Dichlorsulfamid 35
Dichlorsulfamid und Diäthylamin 38
unsym.-Dichlor-dimethylsulfamid 39
sym.-Dichlor-dimethylsulfamid 40

Literaturverzeichnis 42

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Sulfamid mit Ag^+ und $(H_3C)_4N.OH$ wurde erstmals Tetrasilber-sulfamid, $O_2S(NAg_2)_2$, als rote, explosive Kristalle erhalten. Einwirkung von Sulfamid führt zum $O_2S(NHAg)_2$. Es gelang nicht Monosilbersulfamid zu erhalten.

Durch Umsetzung von alkyliertem und aryliertem Sulfamid mit Silbernitrat und Ammoniak oder mit Silberoxid wurden erstmals Disilber-monomethylsulfamid, Mono- und Disilber-phenylsulfamid, sowie unsym.-Mono- und Disilberdimethylsulfamid rein gewonnen. Bereits in der Kälte verläuft

$$2\ (H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NHAg \longrightarrow (H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg_2 + (H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2$$

Auch diese unsym.-Disilberverbindung ist farblos.

Umsetzung von Harnstoff mit Chlor und $NaCO_3H$ führte zum bekannten Dichlorharnstoff. Aus Sulfamid, Chlor und Zinkoxid, sowie aus Sulfamid in Acetonitril und Dichlormonoxid in CCl_4 wurde Dichlorsulfamid vom Smp. 83.5^o erhalten. Die Reaktion von unsym.- und sym.-Dimethylsulfamid mit Chlor lieferte unsym.- und sym.-Dichlor-dimethylsulfamid.

Allgemeiner Teil

Silber-Derivate vom Sulfamid

Im Sulfamid, das in wäßriger Lösung ein Nichtelektrolyt ist (1), läßt sich Wasserstoff durch Metall ersetzen. So erhielten TRAUBE und REUPKE (1) aus alkoholischen Lösungen von Sulfamid und Natrium reines Mononatrium-sulfamid. Der Ersatz von zwei Wasserstoffatomen gelang FRANKLIN und STAFFORD (2); mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak gewannen sie Mono- und Dikalium-sulfamid.

1901 erwähnten HANTZSCH und HOLL (3) Disilber-sulfamid, das wenig später EPHRAIM und GUREWITSCH (4) aus dem Reaktionsgemisch von Sulfurylchlorid und Ammoniak rein gewannen. Es entsteht auch quantitativ durch längeres Schütteln von frisch gefälltem Silberoxid mit wenig überschüssigem Sulfamid in Wasser. Schneller und fast quantitativ erhielten wir Disilber-sulfamid durch Fällen wäßriger Lösungen von Silbernitrat und Sulfamid mit der berechneten Menge Ammoniak. Es entsteht eine voluminöse Fällung, die sich bald in gut filtrierbare Kristalle umwandelt:

$$O_2S(NH_2)_2 + 2\ Ag^+ + 2\ NH_3 \longrightarrow O_2S(NHAg)_2 + 2\ NH_4^+$$

Änderung des Mol-Verhältnisses Silbernitrat: Sulfamid in weiten Grenzen und nachfolgende Fällung mit Ammoniak führte stets zu Disilber-sulfamid; weder Mono-, noch Tri- oder Tetrasilber-sulfamid wurde so erhalten. Disilber-sulfamid reagiert in wäßriger Suspension nicht mit Sulfamid unter Entstehung des unbekannten Monosilber-sulfamids. Versuche, durch Umsetzung von Disilber-sulfamid oder Silberoxid mit Sulfamid in wäßrigem oder absolutem Pyridin zu Pyridinaten des Monosilber-sulfamids zu gelangen, schlugen fehl.

KIRSANOW (5) gewann aus Sulfamid in wäßrigem Pyridin Sulfaminat. Pyridin verseift also in der Hitze Sulfamid ebenso wie Alkalihydroxid zu Sulfaminat. Wir erhielten aus Disilber-sulfamid und Sulfamid, gelöst in Pyridin/ Wasser, mit 63 % Ausbeute $H_2N\text{-}SO_3Ag,Py$ als wasserlösliche, farblose Kristalle :

$$O_2S(NHAg)_2 + O_2S(NH_2)_2 + 2\ Py + 2\ H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow\ 2\ H_2N\text{-}SO_3Ag,Py + 2\ NH_3$$

Mit heißem, wasserfreiem Pyridin liefert Sulfamid unter Austritt von Ammoniak das Imidosulfamid (KIRSANOW (5)). Analog erhielten wir aus Silberoxid und Sulfamid im Molverhältnis 1 : 4 in absolutem Pyridin neben Disilbersulfamid beträchtliche Mengen von $AgN(SO_2NH_2)_2,2Py$ als wasserlösliche Kristalle :

$$Ag_2O + 4\ O_2S(NH_2)_2 + 4\ Py \longrightarrow$$
$$\longrightarrow\ 2\ AgN(SO_2NH_2)_2,2Py + 2\ NH_3 + H_2O$$

Bei der Verseifung von Sulfamid mit Alkalilauge im Wasserdampfstrom wird die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak entbunden; dies erlaubt eine volumetrische Sulfamid-bestimmung :

$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + OH^- \longrightarrow H_2N\text{-}SO_3^- + NH_3$$

Bei der Behandlung von Disilber-sulfamid in wäßriger Suspension oder Sulfamid und Silbernitrat im Molverhältnis 1 : 2 mit Kalilauge im Wasserdampfstrom tritt nicht Silberoxid auf, sondern es entsteht reingelbes, voluminöses $Ag_{3.75}K_{0.25}N_2SO_2$, aq. Es verpufft heftig bei 195 - 200°; das zugrunde liegende Sulfamid läßt sich leicht zurück erhalten. Sowohl Kalium- als auch Natrium- und Lithiumhydroxid liefern mit Sulfamid und Silbernitrat gelbe, voluminöse Körper, die stets nicht entfernbares

Alkali und Wasser enthielten.

Hingegen gelang es, mit $(CH_3)_4N$-OH statt KOH das bislang unbekannte Tetrasilber-sulfamid, $Ag_4N_2SO_2$, als dunkelrote, kristalline, explosive Verbindung rein darzustellen :

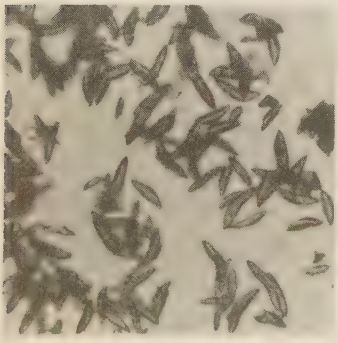
$$4\ Ag^+ + 2\ O_2S(NH_2)_2 + 5\ OH^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow\ O_2S(NAg_2)_2 + H_2N\text{-}SO_3^- + NH_3 + 4\ H_2O$$

Die Gesamtreaktion wird durchsichtiger, wenn man vom Disilber-sulfamid ausgeht :

$$2\ O_2S(NHAg)_2 \rightleftarrows O_2S(NAg)_2 + O_2S(NH_2)_2$$

$$O_2S(NH_2)_2 + OH^- \longrightarrow H_2N\text{-}SO_3^- + NH_3$$

Die OH - Ionen fangen das im Gleichgewicht befindliche Sulfamid unter Entstehung von Sulfaminat ab. Der langsame Zerfall von $(H_3C)_4N.OH$ in der Hitze in $(H_3C)_3N$ und CH_3OH erlaubt keine genaue Bestimmung des bei der Umsetzung entstehenden NH_3. Da aber auch die Umsetzung von Disilber-sulfamid mit Kalilauge im wesentlichen nach obiger Gleichung verläuft, wurde auch hier etwa 1/4 des Gesamt-Stickstoffs als Ammoniak gemessen.



1200-fach

$O_2S(NAg_2)_2$

300-fach

Tetrasilber-sulfamid liefert in wäßriger Suspension mit Sulfamid in Umkehrung obigen Gleichgewichtes langsam Disilber-sulfamid :

$$O_2S(NAg)_2 + O_2S(NH_2)_2 \longrightarrow 2\ O_2S(NHAg)_2$$

Tetrasilber-sulfamid ist schlagempfindlich, explodiert bei trockenem Erhitzen und zerfällt dabei nach :

$$Ag_4N_2SO_2 \longrightarrow 4\ Ag + N_2 + SO_2$$

Silber-Derivate vom Methyl- und Phenyl-sulfamid

Durch Schütteln von Silberoxid und Methylsulfamid in wäßriger Lösung oder aus Silbernitrat, Methylsulfamid und Ammoniak wurde Disilber-monomethylsulfamid als wasserunlösliche farblose Verbindung erhalten. Die Verteilung des Silbers auf die beiden N-Atome steht nicht fest.

Versetzt man Silbernitrat und Methylsulfamid (Molverhältnis 2 : 1 bis 1 : 1) in wäßriger Lösung mit Lauge, so fällt Disilber-methylsulfamid aus. Auf siedendem Wasserbad tritt völliger Zerfall ein, Ammoniak entweicht, und es hinterbleibt Silberoxid und Silber. Behandelt man dagegen bei 50 - 60° auf dem Wasserbad, so entsteht langsam eine voluminöse, Kalium und Wasser enthaltende, kupferrote Substanz, die bei trockenem Erhitzen verpufft. Sie weist ein Atomverhältnis von Ag : N : S = 3.0 : 2.0 : 0.97 auf. Die Ähnlichkeit mit der aus Sulfamid, Silbernitrat und Kalilauge erhaltenen gelben Substanz ist unverkennbar.

Versuche, mit $(CH_3)_4N.OH$ wie beim Sulfamid zur reinen Trisilber-verbindung zu gelangen, schlugen fehl. Monosilber-methylsulfamid darzustellen, gelang nicht.

Hingegen wurde Monosilber-phenylsulfamid aus Phenylsulfamid, Silbernitrat und Ammoniak erhalten. Es löst sich, im Gegensatz zum Disilber-phenylsulfamid, in kalter, 1 n NaOH glatt auf; beim Kochen tritt allmählich Hydrolyse unter Silberoxidabscheidung ein. Disilber-phenylsulfamid war auf gleichem Wege, sowie durch Schütteln von Silberoxid und Phenylsulfamid in wäßriger Lösung zugänglich. Es sind in Wasser unlösliche, farblose Verbindungen. Die Verteilung des Silbers auf die beiden N-Atome steht nicht fest. Ein Trisilber-phenylsulfamid ließ sich nicht darstellen.

Silber-Derivate vom unsym.-Dimethylsulfamid

Die Monosilber-Verbindung gewinnt man aus wäßrigen Lösungen von Silbernitrat und unsym.-Dimethylsulfamid mit der berechneten Menge Ammoniak :

$$(H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + Ag^+ + NH_3 \rightarrow (H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NHAg + NH_4^+$$

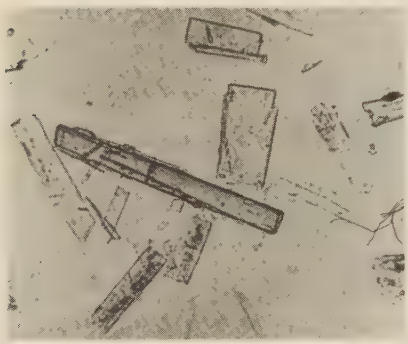
Beim Eindunsten der wäßrigen Lösung bei 20^o und 12 Torr über P_4O_{10} scheiden sich farblose, prismatische Nadeln ab. Sie sind trocken völlig haltbar und gehen, wie die analoge Phenylverbindung, mit kalter 1 n NaOH glatt in Lösung. Beim Kochen tritt allmählich Hydrolyse unter Silberoxidabscheidung ein. Beim Schütteln mit kaltem Wasser tritt quantitativ Disproportionierung ein :

$$2\ (H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NHAg \rightarrow (H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg_2 + (H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2$$

Sie läßt verstehen, warum es nicht gelang, aus Disilbersulfamid und Sulfamid das hypothetische Monosilber-sulfamid zu gewinnen.

Durch Schütteln von Silberoxid und unsym.-Dimethylsulfamid im Molverhältnis 1 : 1 in wäßriger Lösung und aus wäßrigen Lösungen von Silbernitrat und unsym.-Dimethylsulfamid mit der berechneten Menge Ammoniak erhält man farbloses unsym. Disilber-dimethylsulfamid :

$$(H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + 2\ Ag^+ + 2\ NH_3 \rightarrow (H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg_2 + 2\ NH_4^+$$



$(H_3C)_2N\text{-}SO_2\text{-}NHAg$
300-fach

sym.-Dimethylsulfamid lieferte mit Silberoxid bzw. Silbernitrat und Ammoniak keine Silberverbindung.

Dichlorharnstoff und Dichlorsulfamid

1908 erhielt CHATTAWAY, (6) und (7), durch Einwirkung von Chlor auf eine gekühlte, wäßrige Harnstoff-Lösung erstmals Dichlorharnstoff vom Smp. 83°. Später fand CHATTAWAY, (8) und (9), daß Zusatz von Zinkoxid die Ausbeute mehr als verdoppelt. Diese Angaben können im wesentlichen bestätigt werden. Statt Zinkoxid verwendeten wir $NaHCO_3$. Aus Äther/Petroläther umkristallisiert, schmilzt Dichlorharnstoff

bei 82.5 - 83°. Er erleidet in alkalischer wie saurer Lösung leicht Hydrolyse (9), (10) und (11) :

$$Cl\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}Cl + H_2O \longrightarrow 2\ Cl\text{-}NH_2 + CO_2$$

In alkalischer Lösung wird Stickstoff frei und Ammoniakgeruch tritt auf. Nach CHATTAWAY (9) und DOWELL (10) sowie McCOY (12) und DRAGO (11) zerfällt Monochloramin im alkalischen Gebiet :

$$3\ Cl\text{-}NH_2 + 3\ OH^- \longrightarrow 3\ Cl^- + N_2 + NH_3 + 3\ H_2O$$

Läßt man Dichlorharnstoff in saurer Lösung unter gelindem Erwärmen einige Zeit stehen, so tritt Gelbfärbung auf und ein gelbliches, sehr stechend riechendes Gas entsteht, das beim Erwärmen der Glaswandung heftig explodiert. Nach CHATTAWAY (9) und DOWELL (10) handelt es sich hierbei um NCl_3. DRAGO (11) wies nach, daß in saurer Monochloramin-Lösung Gleichgewichte bestehen :

$$2\ Cl\text{-}NH_2 + H^+ \rightleftharpoons Cl_2NH + NH_4^+$$
$$3\ Cl_2\text{-}NH + H^+ \rightleftharpoons 2\ NCl_3 + NH_4^+$$

Wenn $p_H < 3$, liegt praktisch nur NCl_3 vor.

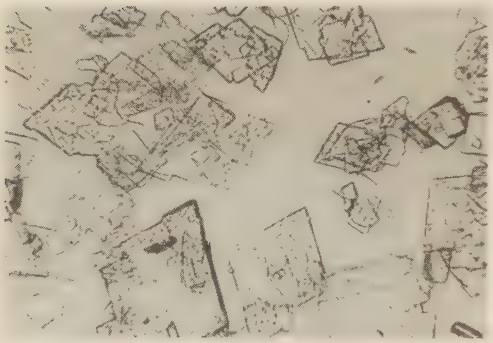
Leitet man in eine konz., wäßrige Sulfamidlösung, in der Zinkoxid suspendiert ist, unter Kühlung die berechnete Menge Chlor ein, so fallen farblose Kristalle des Dichlorsulfamids aus, das aus Chloroform sehr gut umkristallisiert werden kann und dann bei 83.5° schmilzt. Statt Zinkoxid läßt sich hier $NaHCO_3$ nicht verwenden.

$$O_2S(NH_2)_2 + 2\ Cl_2 + ZnO \longrightarrow O_2S(NHCl)_2 + Zn^{+2} + 2\ Cl^- + H_2O$$

Dichlorsulfamid ist auch leicht durch Zutropfen von Dichlor-

monoxid, gelöst in CCl_4, zur gekühlten Lösung von Sulfamid in Acetonitril zugänglich :

$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + Cl_2O \longrightarrow Cl\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}Cl + H_2O$$



$O_2S(NHCl)_2$
300-fach

Versuche,nach TRAUBE und REUPKE (1) sowie JOSEPH (13) als auch auf den oben beschriebenen Wegen zum Monochlorsulfamid zu gelangen, schlugen fehl. Stattdessen entstand Dichlorsulfamid, und erhebliche Mengen unverbrauchtes Sulfamid wurden zurückgewonnen. Im Gegensatz zu dem von JOSEPH (13) beschriebenen, an der Luft zerfließlichen Monochlorsulfamid ist das bislang unbekannte Dichlorsulfamid nicht hygroskopisch und sogar an der Luft einige Zeit beständig.

Dichlorharnstoff und Dichlorsulfamid zeigen weitgehende Ähnlichkeit, nicht nur im Schmelzpunkt, sondern auch im chemischen Verhalten. Gegen Wasser scheint Dichlorsulfamid empfindlicher zu sein. Während sich Dichlorharnstoff mit fast neutraler Reaktion in kaltem Wasser löst, wird die wäßrige Dichlorsulfamid-Lösung fast augenblicklich sauer. Die bei der Hydrolyse entstehende Schwefelsäure beschleu-

nigt wohl die weitere Zersetzung. Beim trockenen Erhitzen zerfallen beide Verbindungen unter grünem Aufleuchten, Dichlorsulfamid in der Hauptsache nach :

$$O_2S(NHCl)_2 \longrightarrow SO_2 + N_2 + 2\ HCl$$

Bringt man Dichlorsulfamid in Methylenchlorid oder Chloroform mit $(C_2H_5)_2NH$ zusammen, so fällt Sulfamid aus :

$$O_2S(NHCl)_2 + 2\ (C_2H_5)_2NH \rightarrow O_2S(NH_2)_2 + 2\ Cl\text{-}N(C_2H_5)_2$$

Chlor kann im Filtrat nach Zusatz von Jodid und Salzsäure mit 0.1 n Thiosulfat erfaßt werden.

Für Dichlorharnstoff als auch Dichlorsulfamid wird zunächst die symmetrische Struktur angenommen.

Unsym.- und sym.-Dichlor-dimethylsulfamid

Leitet man in eine verdünnte wäßrige Lösung von unsym.-Dimethylsulfamid und $NaCO_3H$ unter Kühlung die berechnete Menge Chlor ein, so fallen in guter Ausbeute farblose Kristalle von unsym.-Dichlor-dimethylsulfamid aus :

$$(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + 2\ Cl_2 + 2\ CO_3H^- \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}NCl_2 + 2\ Cl^- + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

Es schmilzt bei 17 - 17.5°, ist wasserunlöslich und wird selbst von Säuren nur langsam angegriffen.

Sym.-Dichlor-dimethylsulfamid entsteht in wäßriger Lösung aus sym.-Dimethylsulfamid, Chlor und KOH unter Kühlung in guter Ausbeute als farblose, kristalline Substanz :

$$O_2S[NH(CH_3)]_2 + 2\ Cl_2 + 2\ OH^- \longrightarrow Cl(CH_3)N\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)Cl + 2\ Cl^- + 2\ H_2O$$

Statt KOH läßt sich auch hier $NaCO_3H$ verwenden. Die Verbindung ist nicht beständig und schmilzt bei 12 - 14°. Sie ist wasserunlöslich und wird von verdünnten Säuren nur langsam angegriffen.

Ausführung der Versuche

Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$

wurde im hiesigen Institut aus Sulfurylchlorid und flüssigem Ammoniak bei -80° mit 55% Ausbeute dargestellt. Smp.: 92°. Zum qualitativen Nachweis dient die von PAQUIN (14) beschriebene Fällungsreaktion mit Äthylendiamin und Formaldehyd als Homopentamethylentetramminsulfon.

$(H_3C)_4N.OH$

39.0 g (0.23 Mol) Silbernitrat werden mit 150 ml 2 n Natronlauge gefällt. Das völlig alkalifrei gewaschene Silberoxid wird 2 h mit 40.2 g (0.2 Mol) $(H_3C)_4N.J$ in 250 ml Wasser geschüttelt. Es wird abgesaugt, mit ganz wenig Wasser nachgewaschen und bei 12 Torr und 30° auf die erforderliche Konzentration eingeengt. Es resultiert eine farb- und geruchlose Lösung, deren Gehalt durch Titration festgestellt wird. Ausbeute : 93%.

Methylsulfamid, $CH_3NH-SO_2-NH_2$

PAQUIN (14) gelangte durch Kochen wäßriger Lösungen von höher siedenden primären Aminen und Sulfamid in guter Ausbeute zu Monoalkyl-sulfamiden. Wir setzten Methylamin mit Sulfamid im Autoklaven um. Methylsulfamid schmilzt bei 63 - 65° (15).

6.72 g (70 mMol) Sulfamid und 2.82 g (91 mMol) Methylamin als 46-vol.-proz. Lösung werden im Autoklaven 4 h

auf 100° erhitzt. Nach der Umsetzung wird bei 40° und 12 Torr zur Trockene eingedampft und über Nacht über P_4O_{10} bei 12 Torr getrocknet.

Der sirupöse Rückstand wird zweimal mit je 50 ml Methylacetat 20 min geschüttelt und Ungelöstes verworfen. Das Solvens wird abdestilliert und der feste Rückstand, im wesentlichen Methylsulfamid, im Soxhlet mit 100 ml trockenem Äther 2 h extrahiert. Die ätherische Lösung, aus der sich Methylsulfamid reichlich abgeschieden hat, wird in Eis gestellt. Man trennt ab, wäscht mit wenig Äther und trocknet. Ausbeute : 3.26 g (42%), Smp.: 60 - 63.5°.

Löst man die 3.26 g in 10 ml warmem Methylacetat und versetzt mit 30 ml siedendem Äther, so fällt beim Abkühlen - zuletzt im Eisbad - Methylsulfamid in cm-langen, biegsamen Nadeln aus. Ausbeute : 2.60 g (34 %), Smp.: 64°.

89.0, 87.0 mg Sbst.: 16.33, 16.05 ml 0.1 n H_2SO_4.
4.892, 4.050 mg Sbst.: 2.070, 1.682 mg CO_2, 2.420, 2.007 mg H_2O.

$H_2N-SO_2-NH(CH_3)$	Ber. N 25.4	C 10.9	H 5.5
(110)	Gef. 25.7, 25.9	11.5, 11.3	5.5, 5.5

Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aceton und Methylacetat, wenig löslich in Äther und Benzol.

Phenylsulfamid, $C_6H_5NH-SO_2-NH_2$

BATTEGAY, DENIVELLE und MEYBECK (16) setzten Acetanilid mit fein gekörntem Natrium in Äther zur Na-Verbindung und diese mit Sulfurylchlorid zum $(CH_3CO)N(C_6H_5)-SO_2Cl$ vom Smp. 75° (16), 71° (17) um, welches die Verfasser in 30 - 60 % Ausbeute erhielten.

$(CH_3CO)N(C_6H_5)-SO_2Cl$ wurde nun von BATTEGAY und MEYBECK (18) mit trockenem Ammoniak in Äther in Phenylsulfamid übergeführt. Smp.: 108.5 - 109° (15), (18).

Nach analogen Vorschriften von HOUBEN-WEYL (15) (17) wurde Phenylsulfamid mit 14 % Reinausbeute und dem Smp. 108.5 - 109° rein erhalten. Aus Wasser große Blätter, leicht löslich in Äther und heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform und kaltem Wasser, kaum löslich in CCl_4.

unsym.-Dimethylsulfamid, $(CH_3)_2N-SO_2-NH_2$

wird durch Ammonolyse von Dimethyl-sulfaminsäurechlorid dargestellt. BINKLEY und DEGERING (19) erhielten $(H_3C)_2N-SO_2Cl$ aus Dimethylamin und Sulfurylchlorid ohne Solvens im Molverhältnis 1 : 1 bei tiefer Temperatur, WHEELER und DEGERING (20) mit 80 % Ausbeute bei der Einwirkung von 2 Mol Sulfurylchlorid auf 1 Mol Dimethylammoniumchlorid (Sdp. 66° bei 10 Torr). Die Ammonolyse des Säurechlorids kann nach BEHREND (21) ohne Lösungsmittel mit trockenem Ammoniak erfolgen, oder nach HOUBEN-WEYL (22) sogar in wäßrigem Medium. Smp.: 96° (21), 97 - 98° (22).

$(H_3C)_2N-SO_2Cl$: In Abänderung der Vorschrift von WHEELER und DEGERING (20) wurde das Rohprodukt nicht mit Äther extrahiert, sondern sogleich destilliert.

Man läßt unter Wasserausschluß zu 65 g (0.8 Mol) $[(CH_3)_2NH_2]Cl$ 216 g (1.6 Mol) frisch destilliertes O_2SCl_2 auf einmal zulaufen. Es wird 18 h auf 65°, und schließlich 2 h auf 90° am Rückflußkühler erhitzt. HCl entweicht in Strömen. Das Reaktionsprodukt wird aus dem Ölbad destilliert, wobei überschüssiges O_2SCl_2 mit dem Vorlauf übergeht.

Die Rohausbeute beträgt 107 g (93 %) - Sdp. 74 - 78°/12 Torr. Durch nochmaliges Destillieren erhält man die reine Verbindung. Ausbeute : 92 g (80 %) - Sdp. 73 - 74°/12 Torr.

163.9 mg Sbst.: 11.30 ml 0.1 n H_2SO_4.

$(CH_3)_2N-SO_2-Cl$	Ber.	N 9.8
(143.6)	Gef.	9.7

Farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit, nicht löslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien.

$(H_3C)_2N-SO_2Cl$ und Ammoniak : Über 14.4 g (0.1 Mol) $(H_3C)_2N-SO_2Cl$, das sich in dünner Schicht auf dem Boden eines Liter-Erlenmeyer-Kolbens befindet, leitet man 2 h unter Wasserausschluß trockenes Ammoniak. Unter Erwärmung und allmählichem Erstarren des Gemisches tritt Reaktion ein. Es wird über Nacht in Ammoniakatmosphäre stehen gelassen. Das gepulverte Reaktionsprodukt wird dreimal je 30 min mit jeweils 250 ml Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden stark eingeengt; beim Abkühlen auf - 20° fällt das Präparat in großen Kristallen an. Sie werden mit wenig Äther gewaschen. Ausbeute : 9.1 g (73.4 %).

Löst man die Verbindung in 300 ml heißem Toluol, engt auf etwa das halbe Volumen ein, so kristallisiert sie im Eisschrank in schönen, cm-langen Nadeln und schmilzt dann bei 97°. Ausbeute : 8.65 g (70 %). unsym.-Dimethylsulfamid ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Toluol schwer löslich.

sym.-Dimethylsulfamid, $O_2S(NHCH_3)_2$

wurde bereits 1886 von FRANCHIMONT (23) aus Methylamin und Sulfurylchlorid in Äther mit einem Smp. von 78° dargestellt.

Nach HOUBEN-WEYL (24) gewannen wir sym.-Dimethylsulfamid durch Eintropfen einer O_2SCl_2-Lösung in Toluol in eine ebensolche von überschüssigem Methylamin unter Rühren bei - 80°. Methylamin wurde aus der im Handel befindlichen, 30-proz. Lösung mit festem Kaliumhydroxid gewonnen und mit geschmolzenem Kaliumhydroxid getrocknet.

sym.-Dimethylsulfamid ist eine wie Borsäure aussehende Substanz, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, wenig löslich in Äther. Smp.: 77 - 78°.

$K.N(SO_3K)_2,H_2O$

76.0 g (0.30 Mol) $HN(SO_3K)_2$ löst man in einer siedenden Lösung von 24 g (~0.36 Mol) Kaliumhydroxid in 75 ml Wasser, kühlt auf 0° ab, saugt ab, wäscht zweimal mit Methanol, einmal mit Äther und trocknet. Ausbeute : 87 g (94 %).

612.5 mg Sbst.: 516.1 mg K_2SO_4.
539.9, 1621.7 mg Sbst.: 31.3, 94.3 mg H_2O (2 Std. bei 120°).

$K.N(SO_3K)_2,H_2O$	Ber. K 38.0	H_2O 5.8	
(309.4)	Gef. 37.8	5.8, 5.8	

Große, harte Kristalle, die das Kristallwasser bei 110° im Trockenschrank leicht abgeben und sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion leicht lösen.

$Ag.N(SO_3K)_2$

Die Darstellung der Ag- und Hg-Verbindung konnte wesentlich vereinfacht und die bisher in 64 bzw. 75 % Ausbeute erhaltenen Verbindungen (25) fast quantitativ rein erhalten werden.

Die Lösung von 8.20 g (48.5 mMol) Silbernitrat in 100 ml Wasser läßt man bei Raumtemperatur in eine Lösung von 15.45 g (50 mMol) $K.N(SO_3K)_2,H_2O$ in 300 ml Wasser unter Rühren einlaufen, läßt 3 h stehen und saugt den sehr voluminösen Niederschlag ab. Er wird zweimal durch gründliches Verrühren mit viel Wasser gewaschen, anschließend zweimal mit Methanol und einmal mit Äther, und getrocknet.
Ausbeute : 17.2 g (99 %).

205.1, 203.0, 238.1 mg Sbst.:
11.37, 11.35, 13.25 ml 0.05 n SCN^-.
407.4, 404.9 mg Sbst.: 11.71, 11.64 ml 0.1 n H_2SO_4.

$Ag.N(SO_3K)_2$	Ber.	Ag 30.0	N 3.9
(360.2)	Gef.	29.9, 30.1, 30.0	4.0, 4.0

Die Verbindung fällt rein an. Sie ist nicht löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser und kann daraus umkristallisiert werden. Die wäßrige Lösung färbt sich in der Hitze durch Hydrolyse braun; die Farbe verschwindet in der Kälte.

$Hg[N(SO_3K)_2]_2$

Man gibt eine 60 - 70° warme Lösung von 27.0 g (0.1 Mol) $HgCl_2$ in 400 ml Wasser zu einer ebenso warmen Lösung von 61.8 g (0.2 Mol) $K.N(SO_3K)_2,H_2O$ in 500 ml Wasser, kühlt auf 0° ab, saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser, Methanol und Äther und trocknet. Ausbeute : 69 g (98 %).

847.2, 841.7 mg Sbst.: 281.5, 280.7 mg HgS.
491.7, 481.6 mg Sbst.: 14.15, 13.80 ml 0.1 n H_2SO_4.

$Hg[N(SO_3K)_2]_2$	Ber.	Hg 28.5	N 4.0
(705.4)	Gef.	28.7, 28.8	4.0, 4.0

Große Cl-freie Kristalle, die sich kaum in kaltem, leicht dagegen in heißem Wasser lösen. Die siedende Lösung erleidet keine Hydrolyse. Mit OH^- fällt HgO aus.

Löst man die Hg-Verbindung (69 g) in 550 ml siedendem Wasser, fügt bei 60° zu der klaren Lösung 550 ml Methanol, so erhält man nach dem Abkühlen im Eisbad 67 g (97 %) in feinverteilter, flockiger Form.

905.1, 945.3 mg Sbst.: 298.5, 313.7 mg HgS.

$Hg[N(SO_3K)_2]_2$	Ber.	Hg 28.5
(705.4)	Gef.	28.4, 28.6

Dichlormonoxid und unterchlorige Säure (26)

Dichlormonoxid : Man löst 3.5 - 4.5 g trockenes Chlor in 100 ml trockenem CCl_4 in einer braunen Flasche, gibt pro 1 g Chlor mindestens 3.4 g Quecksilberoxid (26) zu und schüttelt 45 min bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird auf 0° abgekühlt, dann durch eine Glasfritte abgesaugt und im Dunkeln bei tiefer Temperatur verwahrt.

Die braune Lösung von Dichlormonoxid ist 1 bis 2 Tage haltbar und frei von Chlor.

Unterchlorige Säure : Beim Schütteln der erhaltenen Lösung mit Wasser bei 0° geht das Chlormonoxid unter Entfärbung binnen einer Minute fast quantitativ in $ClOH/H_2O$ über. Die so gewonnene ClOH-Lösung ist Cl- und Hg-frei und selbst in der Kälte und im Dunkeln nur wenig haltbar.

Analysenmethoden :

Titration von Cl_2O und ClOH neben Cl_2 (26)

Man bringt D ml (~50 mg Gesamt-Cl) der zu titrierenden Lösung in eine wäßrige Lösung von 4 g KJ, die eine abgemessene Menge (C ml) 0.1 n H_2SO_4 enthält. Sie muß im Überschuß vorhanden sein, da bei der Titration Säure verbraucht wird. Nun titriert man ohne Stärkelösung mit 0.1 n $S_2O_3^{2-}$ (e) (Verbrauch : A ml), versetzt die austitrierte Lösung mit 0.2 g KJO_3 (d) und titriert den Rest der Säure mit 0.1 n $S_2O_3^{2-}$ zurück (e)(Verbrauch : B ml).

$$1/2\ Cl_2O + 2\ J^- + H^+ \longrightarrow J_2 + Cl^- + 1/2\ H_2O \quad (a)$$

$$ClOH + 2\ J^- + H^+ \longrightarrow J_2 + Cl^- + H_2O \quad (b)$$

$$Cl_2 + 2\ J^- \longrightarrow J_2 + 2\ Cl^- \quad (c)$$

$$JO_3^- + 5\ J^- + 6\ H^+ \longrightarrow 3\ J_2 + 3\ H_2O \quad (d)$$

$$J_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\ J^- + S_4O_6^{2-} \quad (e)$$

1 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$	≙	2.1728 mg Cl_2O	(a,e)
	≙	2.6232 mg ClOH	(b,e)
	≙	3.5457 mg Cl_2	(c,e)
	≙	1.7728 mg an N gebundenes Cl	
1 ml 0.1 n H_2SO_4	≙	4.3456 mg Cl_2O	(a)
	≙	5.2464 mg ClOH	(b)

Die zu titrierende Lösung (D ml) enthalte x_1 mg Cl_2O bzw. x_2 mg ClOH sowie y mg Cl_2.

(1) $A = x_1/2.1728 + y/3.5457$ bzw. $A = x_2/2.6232 + y/3.5457$

(2) $C - B = x_1/4.3456$ bzw. $C - B = x_2/5.2464$

Aus (1) und (2) folgt :

$$x_1 = 4.3456\ (C - B)\ \text{mg}\ Cl_2O$$
$$x_2 = 5.2464\ (C - B)\ \text{mg ClOH}$$
$$y = 3.5457\ (A - 2\ C + 2\ B)\ \text{mg}\ Cl_2$$

In 100 ml der zu bestimmenden Lösung sind demnach enthalten :

$$434.56\ (C - B)/D\ \text{mg}\ Cl_2O$$
$$524.64\ (C - B)/D\ \text{mg ClOH}$$
$$354.57\ (A - 2\ C + 2\ B)/D\ \text{mg}\ Cl_2$$

Quecksilber wird in siedender, stark salzsaurer Lösung (15 ml konz. HCl auf 50 ml Lösung) mit Thioacetamid als HgS gefällt.

Zur Bestimmung des an N gebundenen Cl bringt man abgemessene Mengen der Lösung in eine Lösung von 2 - 5 g KJ und 5 ml konz. HCl in 100 ml Wasser und titriert mit 0.1 n $S_2O_3^{2-}$.

Trocknung : Wo nicht anders angegeben, wurde bei Raumtemperatur und 12 Torr über P_4O_{10} 3 h bzw. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Disilber-sulfamid, $O_2S(NHAg)_2$

Man löst 4.8 g (50 mMol) Sulfamid und 17.85 g (105 mMol) Silbernitrat in 500 ml Wasser auf und läßt bei ~ 50° 100 ml 1 n Ammoniak unter Rühren zulaufen. Der zunächst anfallende flockig-voluminöse Niederschlag wird innerhalb kurzer Zeit kristallin und setzt sich ab. Nach einiger Zeit wird abgesaugt, mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute : 15.2 g (bei 3 Ansätzen 98 - 99 %). Sie sinkt, wenn man mehr oder weniger Ammoniak verwendet.

212.3, 223.9, 126.4, 142.4 mg Sbst.:
27.26, 28.82, 16.30, 18.31 ml 0.05 n SCN^-.

285.2 mg Sbst.: 216.2 mg $BaSO_4$.
202.4 mg Sbst.: 12.95 ml 0.1 n H_2SO_4.

$O_2S(NHAg)_2$	Ber. Ag 69.6	S 10.4	N 9.0
(309.9)	Gef. 69.3, 69.4, 69.6, 69.4	10.4	9.0

Farblose, schwere, kristalline Verbindung, die sich in verdünntem Ammoniak nur schwer auflöst und sich bei trockenem Erhitzen langsam zersetzt.

$Ag_{3.75}K_{0.25}N_2SO_2,aq$

Reaktion von Disilber-sulfamid mit Alkalilauge

Man leitet in eine Suspension von Disilber-sulfamid in 30 proz. Natronlauge in der Apparatur zur N-Bestimmung nach Kjeldahl Wasserdampf und mißt die freiwerdende Ammoniakmenge. Statt von Disilber-sulfamid kann man auch von einem Gemisch von Sulfamid und Silbernitrat im Molverhältnis 1 : 2 ausgehen.

527.2, 512.9, 484.8, 924.6 mg Sbst.:
7.40, 7.60, 7.50, 13.95 ml 0.1 n H_2SO_4.

Ber. N 9.0 (Gesamt-N vom $O_2S(NHAg)_2$)
Gef. 2.0, 2.1, 2.2, 2.1 (~1/4 vom Gesamt-N)

Das Disilbersulfamid hat sich in eine reingelbe Substanz umgewandelt, die stets wie folgt gewonnen wird :

1.15 g (12 mMol) Sulfamid und 4.08 g (24 mMol) Silbernitrat werden in 15 ml Wasser gelöst, 150 ml 0.5 n Kaliumhydroxid zugefügt und auf dem siedenden Wasserbad 25 min Wasserdampf eingeleitet. Die entstandene gelbe, voluminöse Substanz wird mittels der Zentrifuge mit kaltem, destilliertem Wasser mehrfach ausgewaschen, dann in 300 ml Wasser aufgeschwemmt und abermals 30 min Wasserdampf eingeleitet und mittels der Zentrifuge gewaschen. Nun wird mit Aceton auf eine Fritte gebracht, mit Aceton und Äther gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute : 3.16 g (theor. 3.14 g Tetrasilber-sulfamid).

Gelbe, voluminöse Substanz, die sich bei 320-facher Vergrößerung als kristallin erweist, zur Bildung kolloidaler Lösungen neigt und stets Wasser und Kalium enthält. Bei raschem Aufheizen im Ölbad verpufft sie bei 195 - 200° unter Auftreten eines Silberspiegels und Entbindung von Schwefeldioxid.

90.3, 93.7, 103.8 mg Sbst.:
12.84, 13.33, 14.76 ml 0.05 n SCN^-.

255.7 mg Sbst.: 113.3 mg $BaSO_4$.

250.1, 256.7, 236.3 mg Sbst.:
9.43, 9.85, 9.00 ml 0.1 n H_2SO_4.

1203 mg Sbst.: 50.4 mg K_2SO_4.

186.5, 125.0, 143.3, 148.2 mg Sbst.:
5.2, 3.7, 4.3, 5.5 mg H_2O
(Trockenpist., 0.01 Torr, 110°, P_4O_{10}).

Gef.	Ag 76.7	S 6.1	N 5.3	K 1.9	H_2O 2.8		
	76.7		5.4		3.0		
	76.7		5.3		3.0		
					3.7		
Mittel :	76.7	6.1	5.3	1.9	3.1	Gew%	
	3.74	1	2.0	0.26	0.9	Mol%	

Nimmt man die Substanz in kalter 2 n Salpetersäure auf, trennt das Silber als Silberchlorid ab und verseift im Wasserdampfstrom mit konzentrierter Natronlauge, so erfaßt man die Hälfte vom Gesamtstickstoff :

495.5, 489.3, 374.5 mg Sbst.:
10.0, 8.96, 7.25 ml 0.1 n H_2SO_4. Gef. N 2.8, 2.6, 2.7 %

Nimmt man 528.0 mg der Substanz in kalter 2 n Salpetersäure auf, trennt das Silber als Chlorid ab, neutralisiert das Filtrat mit 1 n Ammoniak, engt bei 12 Torr und 25° zur Trockene ein, so gewinnt man nach Extraktion des Rückstandes mit Methylacetat 99.5 mg (ber. 96.0 mg) Sulfamid vom Smp. 90°.

Tetrasilber-sulfamid, $Ag_4N_2SO_2$

480 mg (5 mMol) Sulfamid und 1700 mg (10 mMol) Silbernitrat werden in 10 ml Wasser gelöst und mit 37.5 ml 1 n $(H_3C)_4N.OH$ versetzt. In das auf siedendem Wasserbad befindliche Gemisch leitet man 45 min Wasserdampf, zentrifugiert ab und wäscht dreimal auf der Zentrifuge mit destilliertem Wasser nach. Dann suspendiert man in 500 ml destilliertem, ausgekochtem Wasser, leitet 15 min Wasserdampf ein, zentrifugiert und

behandelt nochmals in destilliertem Wasser 45 min mit Wasserdampf. Die ursprünglich rein gelbe, voluminöse Fällung hat sich dann in leuchtend dunkelrote Kristalle umgewandelt. Nach Abgießen der überstehenden, klaren Lösung wird durch eine Fritte abgesaugt, mit Aceton und Äther gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.
Ausbeute : 895 mg (69 %). Mehrere Ansätze lieferten Ausbeuten von 60 - 80 %.

96.8, 119.2, 114.6, 107.5 mg Sbst.:
14.60, 18.02, 17.37, 16.28 ml 0.05 n SCN^-.

310.5, 155.0 mg Sbst.: 138.0, 68.2 mg $BaSO_4$.
211.7 mg Sbst.: 8.05 ml 0.1 n H_2SO_4.

$Ag_4N_2SO_2$	Ber. Ag 82.4	S 6.1	N 5.3
(523.6)	Gef. 81.4, 81.5, 81.8, 81.7	6.1, 6.1	5.3

Schwere, dunkel- bis leuchtendrote, bei Raumtemperatur vollkommen stabile Kristalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in konz. Ammoniak, sehr verdünnter Kaliumcyanid- sowie Thiosulfatlösung. Mit 2 n Ammoniak tritt Zersetzung und erst in der Wärme langsame Auflösung ein. Die Verbindung kann nicht umkristallisiert werden. Sie ist schlagempfindlich. Bei trockenem Erhitzen tritt unter Zertrümmerung des Reagenzglases und scharfem Knall explosionsartiger Zerfall ein; die Glassplitter sind versilbert und Schwefeldioxid tritt auf.

Tetrasilber-sulfamid und Sulfamid

130 mg (0.25 mMol) Tetrasilber-sulfamid werden mit 100 mg (1.04 mMol) Sulfamid in wenig Wasser bei 95° auf dem Wasserbad gerührt. Nach etwa 90 min war die rote Sub-

stanz farblos geworden, die Umsetzung beendet. Das Filtrat war silberfrei; der Rückstand war Disilber-sulfamid und wog 147 mg (ber. 154 mg).

136.5 mg Sbst.: 17.57 ml 0.05 n SCN^-.

$O_2S(NHAg)_2$	Ber.	Ag 69.6
(309.9)	Gef.	69.4

Umsetzung von Disilber-sulfamid mit Sulfamid in Wasser/Pyridin

1.24 g (4 mMol) Disilber-sulfamid und 0.40 g (4.17 mMol) Sulfamid werden in 10 ml Pyridin (Py) und 10 ml Wasser bei 95° auf dem Wasserbad gerührt, nach 75 min von einer geringen Menge (~50 mg) Ungelöstem abgesaugt und der klaren Lösung das Wasser im Exsikkator bei 12 Torr über Kaliumhydroxid entzogen. Der flüssige Rückstand wird mit 40 - 50 ml Methanol oder Äthanol aufgenommen, filtriert und mit 100 - 150 ml Methylacetat versetzt. Nach einigem Stehen erscheinen farblose, glänzende Kristalle, die abgesaugt, zweimal mit Methylacetat gewaschen und über konz. Schwefelsäure bei 12 Torr getrocknet werden. Ausbeute : 1.42 g (63 %).

116.7, 89.4, 108.6 mg Sbst.: 8.35, 6.37, 7.72 ml 0.05 n SCN^-.
95.8, 170.3 mg Sbst.: 25.9, 48.9 mg Py (1 h, 110°).

H_2N-SO_3Ag,Py	Ber.	Ag 38.2	Py 28.0
(283)	gef.	38.5, 38.4, 38.3	27.0, 28.8

Die farb- und geruchlosen Kristalle sind bereits in kaltem Wasser löslich. Im Trockenschrank bei 110° wird das Pyridin leicht abgegeben; farbloses, wasserlösliches H_2N-SO_3Ag hinterbleibt.

78.2 mg Sbst.: 7.65 ml 0.05 n SCN^-.
121.3 mg Sbst.: 6.12 ml 0.1 n H_2SO_4.

H_2N-SO_3Ag	Ber.	Ag 52.9	N 6.9
(204)	Gef.	52.8	7.1

Umsetzung von Silberoxid mit Sulfamid in Pyridin

Darstellung von Silberoxid : 8.5 g (50 mMol) Silbernitrat werden in 500 ml Wasser gelöst und mit 30 ml 2 n Natronlauge gefällt. Durch Dekantieren wird neutral gewaschen, abgesaugt, mit Aceton gewaschen und über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ag : Ber. 93.2, gef. 93.2, 93.0.

1.74 g (7.5 mMol) Silberoxid werden mit 2.88 g (30 mMol) Sulfamid in 25 ml absolutem Pyridin 90 min bei 95° auf dem Wasserbad gerührt, vom Ungelösten abgesaugt und mit Pyridin und Methylacetat gewaschen. Ausbeute : 1.06 g (I).

109.5 mg Sbst.: 13.88 ml 0.05 n SCN^-.
767.8 mg Sbst.: 2.1 mg Py (3 h, 115°)
188.4 mg Sbst.: 12.65 ml 0.1 n H_2SO_4.

$O_2S(NHAg)_2$	Ber.	Ag 69.6	Py 0.0	N 9.04
(309.9) ✓	Gef.	68.4	0.3	9.4

Das Pyridin wird bei 30° und 12 Torr bis auf etwa 3 ml abdestilliert, 2 ml Pyridin und 5 ml Äthanol hinzugefügt - mit mehr Äthanol tritt Ausfällung ein - und mit 15 ml Methylacetat versetzt. Im Eisbad erscheinen langsam nadelförmige Kristalle. Es werden noch 7 ml Methylacetat zugefügt, 30 min stehen gelassen, abgesaugt und mit wenig Methylacetat/Pyridin (10 : 1) gewaschen. Ausbeute : 2.35 g (II).

98.2, 120.6, 115.7 mg Sbst.: 4.51,5.56, 5.33 ml 0.05 n SCN^-.
1698.1, 204.7, 406.7 mg Sbst.:
606.2, 73.7, 146.0 mg Py (3 h, 115°)

$AgN(SO_2NH_2)_2,2Py$	Ber. Ag 24.5		Py 35.6
(440)	Gef.	24.8, 24.9, 24.85	35.6, 36.0, 35.9

Fügt man zum Filtrat 15 ml Methylacetat, so fallen über Nacht nochmals 0.78 g unreines $AgN(SO_2NH_2)_2,2Py$ an (III). (I) ist unreines Disilber-sulfamid und enthält 45 % vom eingesetzten Silber; (II) enthält 35 %, (III) 12 % vom eingesetzten Silber.

$AgN(SO_2NH_2)_2,2Py$ ist in warmem Wasser löslich und gibt das Pyridin bei 110° im Trockenschrank leicht ab. 1.09 g $AgN(SO_2NH_2)_2$ werden aus 10 - 15 ml heißem Wasser umkristallisiert. Beim Abkühlen im Eisbad erscheinen 1.08 g (88 %) großer, harter Kristalle von $AgN(SO_2NH_2)_2,2H_2O$, die ihr Kristallwasser bei 110° im Trockenschrank abgeben :

93.4, 97.6, 101.3 mg Sbst.: 6.70, 6.92, 7.21 ml 0.05 n SCN^-.
100.5 mg Sbst.: 10.53 ml 0.1 n H_2SO_4.

$AgN(SO_2NH_2)_2$	Ber. Ag 38.7		N 14.9
(382)	Gef.	38.2, 38.3, 38.4	14.7

$\underline{O_2SN_2(CH_3)HAg_2}$

Man löst 550 mg (5 mMol) Methylsulfamid und 2.04 g (12 mMol) Silbernitrat in 100 ml Wasser, fällt unter Rühren mit 5 ml 2 n Ammoniak und läßt über Nacht stehen. Der schmierige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute : 1.25 g (77 %).

81.0, 75.2, 86.6 mg Sbst.: 9.90, 9.24, 10.58 ml 0.05 n SCN^-.
205.3 mg Sbst.: 12.57 ml 0.1 n H_2SO_4.

$O_2SN_2(CH_3)HAg_2$	Ber. Ag 66.6		N 8.7
(324)	Gef.	65.9, 66.3, 65.9	8.6

Disilber-methylsulfamid ist wasserunlöslich, farblos und unter dem Mikroskop bei 80-facher Vergrößerung kristallin.

Eine unreine Trisilber-Verbindung vom Methylsulfamid

0.33 g (3 mMol) Methylsulfamid und 1.02 g (6 mMol) Silbernitrat werden in 6 ml Wasser gelöst und mit 6 ml 4 n Natronlauge versetzt. Ein farbloser, gelartiger Niederschlag fällt aus; das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 60° auf dem Wasserbad gehalten. Dabei wird es allmählich dünnflüssig und färbt sich über gelb und rosa rot. Mittels der Zentrifuge wird zweimal mit je 30 ml Wasser, dann zweimal mit je 30 ml Aceton gewaschen, mit Äther auf eine Glasfritte gebracht und getrocknet. Ausbeute : 800 g (93 %, bezogen auf die Trisilber-Verbindung).

Leuchtend-kupferrote, leichte, amorph erscheinende Substanz. Unter dem Mikroskop sind bei 320-facher Vergrößerung feine Kristallite zu erkennen. Die Substanz verpufft bei trockenem Erhitzen und löst sich in Wasser mit dunkelroter Farbe und stark alkalischer Reaktion kolloidal. Beim Schütteln mit Methylsulfamid findet Umwandlung zum farblosen, wasserunlöslichen Disilber-methylsulfamid statt.

80.0, 100.7, 88.4, 87.5 mg Sbst.:
10.38, 13.08, 11.40, 11.24 ml 0.05 n SCN^-.

286.7 mg Sbst.: 12.47 ml 0.1 n H_2SO_4.

288.9, 410.6 mg Sbst.: 140.0, 201.7 mg $BaSO_4$.

5.137, 4.840, 5.048 mg Sbst.: 0.572, 0.628, 0.558 mg CO_2.
189.2, 359.3 mg Sbst.: 5.5, 12.1 mg H_2O (80^o, 0.1 Torr, P_4O_{10})
804.4, 863.7 mg Sbst.: 62.3, 60.0 mg Na_2SO_4.
(Die angeführten Werte entstammen 3 Ansätzen.)

Gef.	Ag	70.0	N 6.1	S	6.7	C	3.0	H_2O 2.9	Na	2.5
		70.0			6.7		3.5	3.3		2.2
		69.6					3.0			
		69.3								
Mittel :										
	Ag	69.3	N 6.1	S	6.7	C	3.2	H_2O 3.1	Na	2.4 Gew%
		3.0	2.0		1.0		1.2	0.8		0.5 Atom%

Die analytischen Werte der hypothetischen Tri-Ag-Verbindung :

75.1	6.5	7.4	2.8	-	-

$\underline{O_2SN_2(C_6H_5)H_2Ag}$

0.86 g (5 mMol) Phenylsulfamid und 0.85 g (5 mMol) Silbernitrat werden in 100 ml Wasser gelöst und bei 60^o mit 5 ml 2 n Ammoniak unter Rühren gefällt. Nach einstündigem Erkalten wird von dem feinkristallinen, farblosen Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute : 1.28 g (91.5 %).

101.2 mg Sbst.: 7.25 ml 0.05 n SCN^-.
5.020 mg Sbst.: 4.772 mg CO_2, 1.22 mg H_2O.

$O_2SN_2(C_6H_5)H_2Ag$	Ber.	Ag 38.6	C 25.8	H 2.5
(279)	Gef.	38.6	25.9	2.7

Im Gegensatz zur Disilber-Verbindung löst sich Monosilber-Phenylsulfamid in kalter, 1 n NaOH glatt auf. In der Siede-

hitze tritt allmähliche Zersetzung ein.

$O_2SN_2(C_6H_5)HAg_2$

a) Man löst 172 mg (1 mMol) Phenylsulfamid und 680 mg (4 mMol) Silbernitrat in 75 ml Wasser, fügt in der Kälte 2 ml 1 n Ammoniak zu und erhitzt unter Rühren, läßt 3 min sieden, 1 h erkalten, saugt ab, wäscht mit Wasser, Aceton und Äther und trocknet. Ausbeute : 350 mg (91 %). Ein zweiter Ansatz ergab 97 % Ausbeute.

75.5 mg Sbst.: 7.70 ml 0.05 n SCN^-.
4.454 mg Sbst.: 3.090 mg CO_2, 0.563 mg H_2O.

$O_2SN_2(C_6H_5)HAg_2$	Ber.	Ag 55.9	C 18.7	H 1.5
(386)	Gef.	55.0	18.9	1.4

b) Man schüttelt 172 mg (1 mMol) Phenylsulfamid und 232 mg (1 mMol) frisch bereitetes, noch feuchtes Silberoxid in 15 ml Wasser bei Raumtemperatur 2 h auf der Maschine, saugt ab, wäscht mit Wasser, Aceton und Äther und trocknet. Ausbeute : 365 mg (95 %).

85.1 mg Sbst.: 8.75 ml 0.05 n SCN^-.

$O_2SN_2(C_6H_5)HAg_2$ (386) Ber. Ag 55.9 Gef. 55.5

Disilber-phenylsulfamid ist eine voluminöse, farblose, wasserunlösliche Substanz, die, einmal getrocknet, von Wasser nur langsam benetzt wird und unter dem Mikroskop bei 320-facher Vergrößerung sehr kleine Kristalle erkennen läßt.

$\underline{(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}NHAg}$

2.48 g (20 mMol) unsym.-Dimethylsulfamid und 3.4 g (20 mMol) Silbernitrat löst man in 15 ml Wasser, fügt 20 ml 1 n Ammoniak hinzu und läßt bei 12 Torr über P_4O_{10} eindunsten, bis Kristallisation erfolgt. Die ausgeprägten, nadelförmigen Kristalle werden abgesaugt, mit Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute : 3.46 g (75 %).

128.9, 172.7 mg Sbst.: 11.12, 14.99 ml 0.05 n SCN^-.
107.9 mg Sbst.: 9.34 ml 0.1 n H_2SO_4.

$(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}NHAg$	Ber. Ag 46.7		N 12.2
(231)	Gef.	46.5, 46.8	12.1

Im Gegensatz zur Disilber-Verbindung löst sich das unsym.-Monosilber-dimethylsulfamid in kalter, 1 n NaOH glatt auf. In der Siedehitze tritt allmähliche Zersetzung ein.

$\underline{(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg_2}$

a) 496 mg (4 mMol) unsym.-Dimethylsulfamid und 1360 mg (8 mMol) Silbernitrat werden in 4 ml Wasser gelöst und 10 ml 1 n Ammoniak hinzugefügt. Beim Stehenlassen fällt ein feiner, farbloser Niederschlag aus. Die Ausfällung läßt oft lange (1 h) auf sich warten und kann durch Reiben mit einem Glasstab beschleunigt werden. Nach 5 h wird abgesaugt, mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute : 0.92 g (68 %). Ein weiterer, analoger Ansatz lieferte 73 % Ausbeute.

111.2, 92.6 mg Sbst.: 13.13, 10.88 ml 0.05 n SCN^-.
247.7, 167.2 mg Sbst.: 14.59, 9.83 ml 0.1 n H_2SO_4.
317.9 mg Sbst.: 217.3 mg $BaSO_4$.

$(CH_3)_2N-SO_2-NAg_2$	Ber.	Ag 63.8		N 8.3		S 9.5
(338)	Gef.	63.7,	63.4	8.3,	8.2	9.4

Gelegentlich fällt nicht die Disilber-Verbindung, sondern es kristallisiert in langen, oft radial angeordneten Nadeln die Monosilber-Verbindung aus, die nach c) leicht in die Disilber-Verbindung überführt wird.

b) Schüttelt man 232 mg (1 mMol) frisch bereitetes, noch feuchtes Silberoxid und 150 mg (1.2 mMol) unsym.-Dimethylsulfamid in 8 ml Wasser 2 h bei Raumtemperatur auf der Maschine, so tritt unter Schaumbildung Umsetzung ein. Das weiß-graue Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit wenig Wasser, Aceton und Äther gewaschen und getrocknet.
Ausbeute : 295 mg (87.5 %).

95.6,111.6 mg Sbst.: 11.33, 13.18 ml 0.05 n SCN^-.
198.3 mg Sbst.: 11.60 ml 0.1 n H_2SO_4.

$(CH_3)_2N-SO_2-NAg_2$	Ber.	Ag 63.8		N 8.3	
(338)	Gef.	63.9,	63.7	8.2	

c) Schüttelt man 0.30 g $(CH_3)_2N-SO_2-NHAg$ 2 1/2 h mit 20 ml Wasser bei Raumtemperatur auf der Maschine, so ist das Filtrat silberfrei, gibt aber beim Erhitzen mit Salpetersäure, Bariumchlorid und Nitrit eine starke Ausfällung von Bariumsulfat. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und getrocknet.
Ausbeute : 0.24 g (98 %).

83.1 mg Sbst.: 9.79 ml 0.05 n SCN^-.
162.5 mg Sbst.: 9.70 ml 0.1 n H_2SO_4.

$(CH_3)_2N-SO_2-NAg_2$	Ber.	Ag 63.8	N 8.3	
(338)	Gef.	63.5	8.4	

$(CH_3)_2N-SO_2-NAg_2$ ist in Wasser nicht löslich, es läßt bei 320-facher Vergrößerung Kristalle erkennen.

Dichlorharnstoff, Cl-NH-CO-NH-Cl

6.0 g (0.1 Mol) Harnstoff und 16.8 g (0.2 Mol) $NaHCO_3$ werden in 50 ml Wasser gelöst, die Lösung teilweise eingefroren und möglichst schnell 14.2 g (0.2 Mol) Chlor eingeleitet. Da etwa 8.8 g (0.2 Mol) CO_2 frei werden, soll die Gewichtszunahme 5.4 g nicht wesentlich übersteigen. Die Temperatur soll 0^o nicht überschreiten, gegen Ende wird sie auf -10^o gesenkt. Dichlorharnstoff scheidet sich in farblosen Kristallen ab. Die sehr stechend riechende Lösung wird mittels Glasfritte abgesaugt, die Kristalle zweimal mit je 10 ml Eiswasser, dann 15 ml Petroläther gewaschen und 1 1/2 h bei 0.1 Torr über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute : 8.4 g (65 %), Cl-Gehalt des Rohproduktes : 53.1,53.1 %. Ein weiterer, doppelter Ansatz lieferte 50 % Rohausbeute mit einem Cl-Gehalt von 54.3, 54.3 %.

Das Rohprodukt ist stets durch nichtflüchtige und in Äther unlösliche Beimengungen verunreinigt und muß zur Reinigung umkristallisiert werden : Man löst 5 g des Rohproduktes in 100 ml absol. Äther, filtriert ab, fällt mit 100 ml Petroläther, saugt ab und trocknet. Ausbeute : 2.8 g (56 %). Ein andermal wurde mit 60 % Ausbeute umkristallisiert.

80.3, 86.8, 105.2, 115.2 mg Sbst.:
24.86, 26.85, 32.50, 35.60 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$.

4.699, 4.352 mg Sbst.:
1.696, 1.551 mg CO_2, 0.722, 0.666 mg H_2O.

Cl-NH-CO-NH-Cl (129.0)

Ber.	Cl 55.0	C 9.4	H 1.6
Gef.	54.9, 54.8, 54.8, 54.8	9.9, 9.7	1.7, 1.7

Dichlorharnstoff kristallisiert in großen, blättrigen, nicht hygroskopischen Kristallen vom Smp. 82.5 - 83°, ist farb- und geruchlos und greift die Haut stark an. Er ist leicht löslich in Methylacetat, Alkohol und Acetonitril, mäßig löslich in Äther (5 g in 100 ml), siedendem Chloroform und kaltem Wasser, wenig löslich in CCl_4 und kaltem Chloroform, nicht löslich in Petroläther.

Im Exsikkator über P_4O_{10} ist Dichlorharnstoff längere Zeit haltbar. Nach 14 Tagen sind 53.8, nach 28 Tagen 53.3 % Cl mit 0.1 n $S_2O_3^{2-}$ erfaßbar. An der Luft tritt unter erheblichem Gewichtsverlust raschere Zersetzung ein; nach 7 Tagen werden mit 0.1 n $S_2O_3^{2-}$ 51.3, nach 12 Tagen 44.0 % Cl erfaßt.

Bei trockenem Erhitzen zerfällt Dichlorharnstoff oberhalb des Schmelzpunktes mit grüner Flammenerscheinung und zischendem Geräusch unter Abspaltung von ClH ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Mit Wasser tritt in der Kälte langsam, in der Wärme und beim Ansäuern unter Gelbfärbung rasch Hydrolyse ein, und ein gelbliches, äußerst stechend riechendes Gas entweicht, welches beim Anwärmen der Glaswandung heftig explodiert. Im alkalischen Gebiet wird augenblicklich N_2 entbunden, ein stechend riechendes Gas tritt nicht auf.

Dichlorsulfamid, Cl-NH-SO_2-NH-Cl

a) aus Sulfamid und Chlor mit Zinkoxid und Wasser

3.84 g (40 mMol) Sulfamid werden in 12 ml Wasser gelöst, 3.24 g (40 mMol) Zinkoxid zugefügt, teilweise eingefroren und möglichst schnell 5.70 g (80 mMol) Chlor eingeleitet. Gegen Ende wird die Temperatur auf -10 bis -15° gehalten. Durch eine Glasfritte wird rasch abgesaugt, abgepreßt und, ohne mit Wasser zu waschen, 1 1/2 h bei 0.1 Torr über P_4O_{10} getrocknet. Rohausbeute : 3.25 g (49 %). Ein weiterer Ansatz von 50 mMol Sulfamid lieferte 47 % Rohausbeute mit einem Cl-Gehalt von 40.3 %.

109.9, 89.9 mg Sbst.: 25.1, 20.45 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$.
423.4, 518.1 mg Sbst.: 1.28, 1.50 ml 0.1 n Titriplex-III.

$O_2S(NHCl)_2$	Ber.	Cl 43.0	Zn -
(165.0)	Gef.	40.3, 40.4	2.0, 1.9

Das stets zinkhaltige Rohprodukt wird aus siedendem, absol. Chloroform (1 g in 20 ml) umkristallisiert : Man löst 2.35 g in 47 ml, gießt vom Ungelösten ab und läßt bei 0° kristallisieren. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 1.70 g (72 %). Die Reinausbeuten betragen 32 - 36 %.

106.6, 100.3, 113.0 mg Sbst.:
25.45, 24.10, 27.17 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$.
295.6, 345.0, 353.1 mg Sbst.: 419.7, 489.0, 500.3 mg $BaSO_4$.

$O_2S(NHCl)_2$	Ber.	Cl 43.0	S 19.5
(165.0)	Gef.	42.6, 42.6, 42.6	19.5, 19.5, 19.5

Glänzende, unter dem Mikroskop rautenförmige, nicht hygroskopische Kristalle, die bei 83.5° unter geringer Zersetzung schmelzen, farb- und geruchlos sind und die Haut stark angreifen. Dichlorsulfamid ist leicht löslich in Eiswasser, Alkohol und Äther, löslich in Acetonitril und siedendem Chloroform, schwer löslich in kaltem Chloroform und CCl_4. Er ist an der Luft einige Zeit beständig, im Exsikkator über P_4O_{10} war nach 6 Wochen der Cl-Gehalt unverändert.

Bei trockenem Erhitzen zerfällt Dichlorsulfamid oberhalb des Schmelzpunktes mit grüner Flammenerscheinung und zischendem Geräusch, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Mit Eiswasser tritt langsam, in der Wärme und beim Ansäuern unter Gelbfärbung rasch Hydrolyse ein, und ein gelbliches, äußerst stechend riechendes Gas entweicht. Im alkalischen Gebiet wird augenblicklich N_2 entbunden, ein stechend riechendes Gas tritt nicht auf.

Löst man 0.2 g Dichlorsulfamid in 1 ml kaltem Wasser, versetzt mit 1 ml halbkonz. Schwefelsäure und läßt bei 40° einige Minuten stehen, so tritt beim Anwärmen der Gefäßwandung heftige Explosion des entstandenen Chlorstickstoffs ein.

b) aus Sulfamid mit Dichlormonoxid in Acetonitril

2.88 g (30 mMol) Sulfamid werden in 60 ml absol. Acetonitril gelöst. In die auf -5 bis -10° abgekühlte Lösung läßt man unter Rühren innerhalb von 10 min 2.62 g (30 mMol) Dichlormonoxid als braune, 3 - 4 proz., auf 0° befindliche Lösung in absol. CCl_4 zutropfen. Die Cl_2O-Lösung wird sofort entfärbt; nach beendeter Reaktion läßt man die Temperatur auf +5° ansteigen und destilliert die Lösungsmittel erst bei 12 Torr, zuletzt bei 0.1 Torr auf dem 15° warmen Wasserbad unter Zuhilfenahme zweier auf -80° gehaltener Kühlfallen ab,

was etwa 20 min dauert. Dann trocknet man 1 1/2 h bei 0.1 Torr über P_4O_{10}. Ausbeute : 4.90 g (99 %) rohes, farbloses Dichlorsulfamid mit 39 % Cl. Ein weiterer Ansatz von 25 mMol Sulfamid lieferte die gleiche Ausbeute mit gleichem Cl-Gehalt.

Das Rohprodukt wird, wie beschrieben, aus 100 ml siedendem Chloroform umkristallisiert, wobei 3.75 g mit 41.4 % Cl anfallen. Durch nochmalige Umkristallisation aus Chloroform erhält man 3.0 g Dichlorsulfamid, das im Schmelzpunkt mit dem vorher erhaltenen übereinstimmt. Die Reinausbeuten betragen 50 - 60 %.

123.7, 112.2, 83.6 mg Sbst.:
29.30, 26.75, 20.00 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$.

$O_2S(NHCl)_2$	Ber.	Cl 43.0
(165.0)	Gef.	42.0, 42.3, 42.4

c) Umsetzung von Sulfamid mit ClOH

Eine 20 proz., wäßrige Lösung von 1.92 g (20 mMol) Sulfamid wird eingefroren und unter Rühren 1.05 g (20 mMol) 0° kalte, 1-molare ClOH zugetropft (13), so daß die Mischung zum Teil gefroren bleibt. Die erhaltene Lösung läßt man 1 1/2 h bei -5° stehen (13) und dampft dann bei 0.1 Torr und 15° unter Verwendung zweier auf -80° gekühlter Fallen und einer mit P_4O_{10} beschickten Vorlage zur Trockene ein. Der Rückstand wird 1 1/2 h bei 0.1 Torr über P_4O_{10} getrocknet. Die farblosen Kristalle wiegen dann 2.20 g und enthalten ~25 % Cl.

Das Rohprodukt wird zweimal mit 50 ml trockenem Chloroform je 15 min geschüttelt. Das Chloroform wird unter Wasser-

ausschluß bei 12 Torr abdestilliert; es hinterbleiben 0.82 g (50 %) farbloses Dichlorsulfamid.

93.4, 85.3 mg Sbst.: 21.95, 20.15 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$.

$O_2S(NHCl)_2$ (165) Ber. Cl 43.0 Gef. 41.7, 41.9

Den nach der Chloroform-Behandlung verbliebenen Rückstand (1.38 g) behandelt man mit 15 ml absol. Äther, um restliches Dichlorsulfamid zu entfernen. Den Rückstand (0.85 g) extrahiert man mit 30 ml warmem Methylacetat; es hinterbleiben nach Verdampfen des Lösungsmittels bei 12 Torr 0.75 g unreines, Cl-freies Sulfamid. Durch Umkristallisieren aus 5 ml Methylacetat gewinnt man 0.28 g reines Sulfamid vom Smp. 91°. Es ist SO_4^{2-}-frei, in Wasser mit neutraler Reaktion löslich und gibt mit Nitrit und ClH unter Entbindung von N_2 sofort $BaSO_4$. Äthylendiamin und Formaldehyd liefert sofort eine weiße Fällung von Homopentamethylentetramminsulfon (14).

Thermischer Zerfall

255 mg Dichlorsulfamid werden in einen Rundkolben gebracht, der Kolben dann auf 12 Torr evakuiert und in ein 200° heißes Ölbad gesenkt. Die Verbindung schmilzt und zerfällt dann unter grünem Aufleuchten. 33 mg hinterbleiben. Die entstandenen Gase werden in Eiswasser absorbiert; die stark saure Lösung reduziert MnO_4^- und J_2, riecht nach SO_2 und enthält reichlich Cl^-.

Umsetzung von Dichlorsulfamid mit Diäthylamin

Man läßt eine auf 0° gekühlte Lösung von 2.9 g (40 mMol) Diäthylamin in 40 ml trockenem Methylenchlorid in eine eben-

falls auf 0° gekühlte Lösung von 0.82 g (5 mMol) Dichlorsulfamid in 40 ml Methylenchlorid unter Rühren einlaufen. Sofort fällt ein farbloser, kristalliner Niederschlag, der nach 15 min Stehen bei 0° abgesaugt und mit wenig Methylenchlorid gewaschen wird. Ausbeute : 395 mg (83 %), Smp.: 88-90° Ein weiterer Ansatz von 3 mMol Dichlorsulfamid lieferte 86 % Ausbeute vom gleichen Schmelzpunkt.

Die Verbindung liefert mit Äthylendiamin und Formaldehyd sofort kristallines Homopentamethylentetramminsulfon (14). Umkristallisieren der 395 mg aus 4 ml Methylacetat gibt 265 mg (67 %) Sulfamid vom Smp. 91 - 92°.

Das Filtrat vom Sulfamid wird im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Davon versetzt man jeweils 10 ml mit HCl und KJ und titriert mit 0.1 n Thiosulfat und erhält so 85 % der dem Dichlorsulfamid zugrunde liegenden 0.352 g Cl :
16.75, 16.85 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$: 0.297, 0.299 g Cl.

unsym.-Dichlor-dimethylsulfamid, $Cl_2N\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)_2$

1.25 g (10 mMol) unsym.-Dimethylsulfamid und 1.68 g (20 mMol) $NaHCO_3$ werden in 50 ml Wasser gelöst, die Lösung zum Teil eingefroren und bei -2° 1.42 g (20 mMol) Chlor zugeführt. Da 0.88 g (20 mMol) CO_2 frei werden und 50 ml Wasser bei 0° 0.16 g CO_2 lösen, soll die Gewichtszunahme nicht wesentlich über 0.7 g steigen. Man saugt die abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht zweimal mit Eiswasser und trocknet 1 1/2 h bei 0.1 Torr über P_4O_{10}. Hier, wie auch beim folgenden Präparat, ist es wegen des niederen Schmelzpunktes zweckmäßig, Fritte und Spatel auf 0° vorzukühlen. Dabei verflüssigt sich die Verbindung infolge ihres niedrigen Schmelzpunktes alsbald im Exsikkator. Ausbeute : 1.44 g (75 %). Ein weiterer, gleicher Ansatz lieferte 70 % Ausbeute mit 36.3 % Cl.

Zur S-Bestimmung bringt man die Probe in 50 - 100 ml 4 n HCl, versetzt mit 10 ml 2 n Nitrit, läßt 1 - 2 Tage mit Glasstopfen verschlossen stehen und dampft dann zweimal mit HCl nicht ganz zur Trockene ab. Auch zur Cl-Bestimmung muß ~15 min mit HCl/KJ unter häufigem Umschütteln bedeckt stehen gelassen werden. Dies gilt in gleicher Weise für das nächste Präparat.

130.0, 161.0 mg Sbst.: 26.65, 33.05 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$.
214.3 mg Sbst.: 259.1 mg $BaSO_4$.

$Cl_2N-SO_2-N(CH_3)_2$	Ber.	Cl 36.7	S 16.6
(193.1)	Gef.	36.3, 36.4	16.6

In der Kälte farb- und geruchlose Kristalle, die bei 17 - 17.5° schmelzen, nicht löslich sind in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und CCl_4, schwer hingegen in Petroläther. Die Verbindung wird wegen ihrer Unlöslichkeit von Wasser in der Kälte kaum, und selbst in stark saurer Lösung und in der Hitze nur langsam angegriffen. Sie ist verschlossen wenige Tage haltbar (nach 20 h 36.1 % Cl) und zerfällt bei trockenem Erhitzen unter Verkohlung.

sym.-Dichlor-dimethylsulfamid, $Cl(CH_3)N-SO_2-N(CH_3)Cl$

15 ml 1 n KOH werden zum Teil eingefroren und in die -2° kalte Lösung 0.9 - 0.95 g (13 mMol) Chlor eingeleitet. In die so bereitete, teilweise gefrorene HOCl-Lösung gießt man unter Rühren die auf 0° gekühlte Lösung von 0.62 g (5 mMol) sym.-Dimethylsulfamid in 10 ml Wasser. Die Dichlor-Verbindung scheidet sich sofort in feinen Tröpfchen aus, die sich zu einer farblosen Flüssigkeit am Boden des Gefäßes vereinigen und alsbald, besonders nach kurzem Einsenken in eine

-80° kalte Aceton-CO_2-Mischung, zu farblosen Kristallen erstarren. Nach dem Auftauen saugt man ab, wäscht zweimal mit wenig Eiswasser und trocknet 1 1/2 h bei 0.1 Torr über P_4O_{10}. Dabei verflüssigt sich die Verbindung infolge ihres niedrigen Schmelzpunktes alsbald im Exsikkator. Ausbeute : 0.65 g (76 %). Ein weiterer, gleicher Ansatz lieferte ebenfalls 76 % Ausbeute.

76.0, 54.1, 85.6 mg Sbst.:
15.66, 11.20, 17.96 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$.

99.6, 221.4, 143.6 mg Sbst.: 122.1, 268.3, 175.9 mg $BaSO_4$.

$O_2S[N(CH_3)Cl]_2$	Ber. Cl 36.7	S 16.6	
(193.1)	Gef.	36.5, 36.7, 37.2	16.8, 16.6, 16.8

sym.-Dichlor-dimethylsulfamid ist farblos und in der Kälte kristallin, nicht löslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien. Von Wasser wird es wegen seiner Unlöslichkeit nur langsam zersetzt. Die Verbindung ist, selbst verschlossen aufbewahrt, nicht beständig : sie riecht nach kurzer Zeit äußerst stechend und ihr Cl-Gehalt beträgt nach 24 h nur mehr 23 - 25 %. Der Schmelzpunkt von 12 - 14° konnte nur ungefähr ermittelt werden. Bei trockenem Erhitzen tritt unter leichtem Zischen Verkohlung ein.

Literaturverzeichnis

(1) W. Traube und E. Reupke, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1656 (1923)

(2) E. C. Franklin u. O. F. Stafford, Amer. chem. J. 28, II, 83 (1902)

(3) A. Hantzsch u. A. Holl, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3430 (1901)

(4) F. Ephraim u. M. Gurewitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 138 (1910)

(5) A. W. Kirsanow, C. A. 1951, 1950 g

(6) F. D. Chattaway, C. 1908, II, 1504

(7) F. D. Chattaway, Chem. News 98, 166 (1908)

(8) F. D. Chattaway, C. 1909, I, 1646

(9) F. D. Chattaway, Amer. chem. J. 41, 83 ff (1909)

(10) C. T. Dowell, J. Amer. chem.Soc. 41, 124 (1919)

(11) R. S. Drago, J. chem. Educ. 34, 541 (1957)

(12) R. E. McCoy, J. Amer. chem. Soc. 76, 1447 (1954)

(13) W. Joseph, Diss. Erlangen, 1955

(14) M. Paquin, Angew. Chem. 60 A, 317 (1948)

(15) Houben-Weyl, Meth. d. org. Chem. XI/2, II/III, 717 f (1958)

(16) M. Battegay, L. Denivelle u. J. Meybeck, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 193, 1195 (1931)

(17) Houben-Weyl, Meth. d. org. Chem. XI/2, II/III, 694 f (1958)

(18) M. Battegay u. J. Meybeck, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 194, 186 (1932)

(19) W. W. Binkley u. E. F. Degering, J. Amer. chem. Soc. 61, 3250 (1939)

(20) K. H. Wheeler u. E. F. Degering, J. Amer. chem. Soc. 66, 1242 (1944)

(21) R. Behrend, Liebigs Ann. Chem. 222, 116 (1884)

(22) Houben-Weyl, Meth. d. org. Chem. XI/2, II/III, 716 (1958)

(23) A. P. N. Franchimont, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 3, 417 (1884)

(24) Houben-Weyl, Meth. d. org. Chem. XI/2, II/III, 712 (1958)

(25) H. Güssregen, Diplomarbeit, Erlangen, 1960

(26) Inorg. Syntheses, V, 156 (1957)

L e b e n s l a u f

Am 27. November 1932 wurde ich als Sohn des damaligen Beamten des Deutschen Kulturverbandes Josef P l o t t und seiner Ehefrau Hermine, geb. Bärtl, als ältestes von vier Geschwistern zu K e s m a r k in der Slowakei geboren.

Von 1938 bis 1942 besuchte ich die Volksschule in Prag, Reichenberg und Troppau, vom Sommer 1942 bis Herbst 1944 die Oberschule für Jungen in Troppau. Nach der Ausweisung aus der CSR trat ich im September 1946 in die Oberrealschule zu Fürth/Bay. ein und legte hier im Juni 1952 die Reifeprüfung ab. Vom September 1952 bis November 1953 war ich als Angestellter der amerikanischen Armee tätig.

Seit November 1953 studiere ich an der Universität Erlangen Chemie. Im Juni 1957 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Juli 1959 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit Mai 1960 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg beschäftigt. Am gleichen Institut führte ich auch vorliegende Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades aus.